

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 02016

(54)

Procédé de fabrication d'un catalyseur activé par cérium pour la synthèse d'ammoniac.

(51)

Classification internationale. (Int. Cl 3) B 01 J 23/10, 37/04; C 01 C 1/04.

(22)

Date de dépôt 30 janvier 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Italie le 7 février 1979, n. 47.920 A/79.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 36 du 5-9-1980.

(71)

Déposant : AMMONIA CASALE S.A., résidant en Suisse.

(72)

Invention de : Attilio Passariello.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Marc-Roger Hirsch, Conseil en Brevets, 34, rue de Bassano, 75008 Paris.

5

PROCEDE DE FABRICATION D'UN CATALYSEUR ACTIVE PAR CERIUM
POUR LA SYNTHESE D'AMMONIAC.

10 La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un catalyseur activé par cérium sous forme de sphères pour la synthèse de l'ammoniac.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé suivant lequel on prépare un catalyseur activé par cérium sous forme de sphères, ayant des diamètres réguliers compris entre 1 et 25 mm, en mélangeant de la magnétite avec
15 (en proportions pondérales):

- 2 à 3,5% d'oxyde d'aluminium,
- 0,8 à 2% d'hydroxyde de potassium,
- 2 à 3,5% d'oxyde de calcium,
- 0,1 à 0,4% d'oxyde de magnésium, et
20 — 0,2 à 0,5% de silice.

On fond alors ce mélange dans un four à une température d'au moins 1600°C; on refroidit par air la masse fondue, en enlevant le laitier fondu; on broie la masse ainsi épurée du laitier dans un concasseur et on la réduit à l'état de poudre dans un broyeur à barres; on ajoute à la poudre ainsi obtenue, dans un
25 mélangeur une solution de nitrate de cérium en quantité permettant d'établir dans le catalyseur final une concentration en cérium métallique comprise entre 0,5 et 2,5%; on effectue la granulation de la poudre ainsi obtenue dans un granulateur à plateau afin d'obtenir un catalyseur sous forme de sphères; on sèche les sphères de catalyseur dans un four à une température
30 comprise entre 100 et 200°C, et on effectue leur frittage dans une atmosphère d'argon à une température de 1250 à 1350°C.

L'invention concerne également un catalyseur activé par cérium, se présentant sous forme de sphères formées par granulation, qui contient entre 0,5 et 2,5% de cérium, qui possède une haute activité, une grande résistance
35 aux contraintes thermiques et aux poisons chimiques, qui donne lieu à une distribution uniforme du gaz de synthèse et à une faible perte de charge, et qui est en outre manipulable sans danger et non fragile.

D'après l'art antérieur, on sait que des éléments tels que le ruthénium le cérium et le titane assurent l'activation de catalyseurs à base de fer pour la synthèse de l'ammoniac lorsqu'on les ajoute judicieusement en petites quantités.

5 On a récemment mis au point des procédés dans lesquels des oxydes de fer réduits sont traités avec une solution aqueuse de nitrate de cérium. Plus particulièrement, le procédé faisant l'objet du brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 3 951 862 (Lummus) consiste à mélanger un oxyde de fer avec
10 des traces d'agents d'activation classiques (alumine, oxyde de calcium, potassium et silice), à fondre le mélange en présence de 0,1 à 0,2% de poudre de graphite, à broyer et à cribler la masse fondue et refroidie, à réduire le catalyseur avec H_2 ou un mélange gazeux H_2+N_2 , à traiter le catalyseur réduit avec une solution de nitrate de sodium et à effectuer un séchage. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 3 992 328 (également délivré
15 à Lummus), le catalyseur fondu et réduit est soumis à une évacuation de l'air à partir des pores avant son imprégnation avec une solution aqueuse d'un sel de cérium ou d'un sel métallique mixte contenant du cérium.

En conséquence, les caractéristiques principales des procédés décrits dans les brevets précités sont les suivantes:

- 20 1) La forme des catalyseurs est celle obtenue par cassage de la masse avec un marteau, par broyage et par criblage (la matière sous- et surdimensionnée étant recyclée); des granules irréguliers de 1 à 3 mm sont utilisés mais, cependant, ils n'ont pas une très grande efficacité dans certaines installations (en particulier, lorsqu'il n'existe pas
25 d'écoulement radial).
- 2) Une première réduction du catalyseur avec H_2 ou H_2+N_2 est nécessaire.
- 3) Le traitement avec la solution de nitrate de cérium est effectué sur le catalyseur ainsi réduit.
- 4) Il est nécessaire de faire intervenir des traitements compliqués avec
30 des mélanges d'oxygène et d'azote (1% d' O_2 et 99% de N_2 dans un premier stade, et 5% d' O_2 et 95% de N_2 dans un troisième stade).
- 5) Le catalyseur est soumis à une oxydation complète par l'air et des gaz nitreux et nitrique formés par la décomposition du nitrate de cérium.
- 6) Une seconde étape de réduction est par conséquent nécessaire.
- 35 7) Bien qu'on précise que la quantité de cérium ajoutée au catalyseur réduit puisse être comprise entre 0,1 et 1,5%, on a obtenu des résultats satisfaisants avec 0,3 à 0,8% en poids de cérium, en particulier avec 0,45 à 0,7%.
- 40 8) Les catalyseurs semblent les plus efficaces dans une plage de températures comprise entre 400 et 480°C.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 073 749 (S.I.R.I.), on décrit un catalyseur sphérique qui est soumis à granulation par addition d'eau et de bentonite à la poudre de catalyseur, c'est-à-dire par addition d'un mélange de liant qui réduit la masse activée du catalyseur.

5 Les inventeurs ont maintenant découvert qu'il est possible de préparer sous forme de sphères produites par granulation des catalyseurs de synthèse d'ammoniac permettant de produire de l'ammoniac à des températures et/ou des pressions peu élevées, à savoir par incorporation de nitrate de cérium à un catalyseur fondu mais non réduit (à base d'oxydes de fer activés) avant
10 la granulation.

En conséquence, l'invention a pour but de fournir un procédé permettant de préparer un catalyseur activé par cérium sous forme de sphères réalisées par granulation. L'invention a également pour but de permettre la préparation d'un catalyseur activé par cérium et oxydé, formé par granulation et pouvant
15 avoir une teneur en cérium métallique rentrant dans une large gamme comprise entre 0,5 et 2,5%. L'invention a en outre pour but de fournir un catalyseur oxydé se présentant sous la forme de sphères régulières, ayant des diamètres compris entre 1 et 25 mm, contenant de 0,5 à 2,5% de cérium métallique et possédant une haute activité, en particulier dans la plage de températures
20 comprise entre 370 et 450°C, une haute résistance à des contraintes thermiques et à des poisons chimiques, et donnant lieu à une distribution uniforme du gaz de synthèse et à une faible perte de charge.

L'invention a également pour but de fournir un procédé de préparation du catalyseur précité, ce procédé étant facile à mettre en oeuvre sur une
25 échelle industrielle.

Enfin, l'invention a pour but de fournir un procédé avec lequel on évite la double réduction du catalyseur et où le nitrate de cérium est ajouté avant l'étape de granulation et agit comme un liant, puis est ensuite décomposé pour pénétrer, pendant l'étape de frittage, dans la structure
30 du catalyseur sous la forme d'un agent métallique d'activation.

Puisque l'équilibre à établir lors de la fabrication d'ammoniac est favorisé par de basses températures, il en résulte que le catalyseur sphérique conforme à l'invention produit—toutes autres conditions étant égales par ailleurs (pression, vitesse spatiale, etc.)—une conversion plus
35 rapide en ammoniac, et par conséquent un plus grand rendement.

Cet avantage peut être particulièrement exploité avec des réacteurs de Casale où, pour éviter une surchauffe de la zone centrale de la masse catalytique, la température dans la partie extrême de la zone de réaction doit être maintenue parfois à des niveaux inférieurs à 400°C.

Dans le procédé conforme à la présente invention, on prépare le catalyseur de la manière suivante: On mélange de la magnétite avec (en proportions pondérales):

- 2 à 3,5% d'oxyde d'aluminium,
- 5 — 0,8 à 2% d'hydroxyde de potassium,
- 2 à 3,5% d'oxyde de calcium,
- 0,1 à 0,4% d'oxyde de magnésium, et
- 0,2 à 0,5% de silice;

on effectue la fusion de ce mélange dans un four à une température d'au
10 moins 1600°C; on refroidit par air la masse fondue, en enlevant le laitier, en broyant la masse ainsi épurée du laitier dans un concasseur en la transformant en poudre dans un broyeur à barres; on ajoute à la poudre ainsi obtenue, dans un mélangeur, une solution de nitrate de cérium en quantité permettant d'établir dans le catalyseur final une concentration en cérium métallique
15 comprise entre 0,5 et 2,5%; on effectue la granulation de la poudre ainsi obtenue dans un granulateur à plateau de manière à obtenir un catalyseur sous forme de sphères; on sèche les sphères catalytiques dans un four à une température comprise entre 100 et 200°C, et on effectue leur frittage dans une atmosphère d'argon à une température de l'ordre de 1250 à 1350°C.

20 D'autres buts et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description suivante et des figures jointes, données à titre illustratif mais non limitatif.

La Figure 1 est un schéma synoptique mettant en évidence le déroulement du procédé selon l'invention.

25 La Figure 2 est une représentation graphique donnant des courbes indiquant l'activité des catalyseurs produits conformément à la présente invention (on a indiqué le pourcentage de production de NH_3 en fonction des températures des catalyseurs, pour des pressions respectives de 315 kg/cm² et de 150 kg/cm², pour une vitesse spatiale de 20 000 et pour des sphères
30 de catalyseur ayant des diamètres compris entre 1,8 et 2,5 mm).

On a comparé l'activité des catalyseurs selon l'invention, désignés par A (1,29% Ce), B (2,3% Ce) et C (0,64% Ce) avec celle du catalyseur sphérique faisant l'objet du brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 073 749 (et ne contenant pas de cérium (toutes autres conditions étant égales par ailleurs).

35 On va maintenant décrire la présente invention en se référant aux dessins ci-joints et à l'aide des exemples suivants, qui n'ont cependant aucun effet limitatif sur l'invention proprement dite.

Sur la Figure 1, on a désigné par 1 le mélangeur qui reçoit la poudre LP se composant de magnétite, d'oxyde d'aluminium, de potasse, d'oxyde de calcium et d'oxyde de magnésium.

On a trouvé qu'il était extrêmement avantageux que:

- 5 1) tous les agents d'activation soient ajoutés directement sous forme d'oxydes (et non sous forme de sels ou d'autres composés);
- 2) le pourcentage de ces agents d'activation soit maintenu dans les plages suivantes (en proportions pondérales avec le poids de magnétite):
 - 2,0 à 3,5% d'oxyde d'aluminium,
 - 10 — 0,8 à 2% de potasse,
 - 2 à 3,5% d'oxyde de calcium,
 - 0,1 à 0,4% d'oxyde de magnésium, et
 - 0,2 à 0,5% de silice;
- 3) la magnétite contienne par rapport à Fe_2O_3 , une proportion critique de FeO
15 comprise entre 27 et 30%, de préférence entre 28 et 29%.

A la sortie du mélangeur 1, la charge mélangée est transférée dans le four 2, de préférence du type à résistance, et elle est fondue à une température non-inférieure à 1600°C. Après terminaison de l'étape de fusion, on laisse d'abord la masse fondue se solidifier et se refroidir à l'air, dans le creuset placé à l'intérieur du four, puis on enlève la masse du
20 creuset, on la refroidit encore à l'air, comme indiqué en 3, et on la sépare du laitier. Le refroidissement à l'air (c'est-à-dire un refroidissement à basse vitesse) s'est avéré important du fait qu'il ne modifie pas sensiblement le rapport $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de la magnétite. La masse épurée du laitier et provenant du stade 3 est ensuite broyée dans un concasseur 4 et elle est transformée en poudre dans un broyeur à barres 5 à la sortie duquel on obtient une poudre grossière et poreuse, qui est transférée dans un mélangeur 6 où on lui ajoute un concentrat de solution de nitrate de cérium en vue d'obtenir dans le catalyseur final une concentration en cérium
25 (exprimée en métal) comprise entre 0,5 et 2,5% en poids de la quantité totale de catalyseur non réduit. On a constaté de façon surprenante que, bien qu'un broyeur à boulets ou à billes produise de petits granules de poudre comportant une surface lisse et homogène qui absorbe non seulement une quantité négligeable de nitrate de cérium mais qui, en outre, ne permet
30 pas une granulation ultérieure, les petits granules de poudre qui sont produits avec le broyeur à barres 5 absorbent, du fait qu'ils sont grossiers et extrêmement poreux, une quantité élevée de nitrate de cérium (correspondant à une concentration en cérium métallique pouvant atteindre jusqu'à 2,5%,

ce qui constitue une valeur très élevée par comparaison à la quantité maximale qu'il est possible d'incorporer aux catalyseurs non-réduits faisant l'objet des brevets des États-Unis d'Amérique Nos. 3 992 328 et 3 951 862); en outre, la poudre poreuse produite par le broyeur à barres 5 permet d'effectuer ultérieurement la granulation, qui serait autrement impossible à réaliser.

La poudre de catalyseur à laquelle on ajoute du nitrate de cérium dans le mélangeur 6 est transférée dans un granulateur à plateau 7 qui permet la transformation du catalyseur sous forme de granules sphériques.

10 Ce granulateur 7 est pourvu d'une cuvette intérieure (ayant un diamètre compris entre 90 et 150 cm), dont l'inclinaison au-dessus d'un plan horizontal peut être réglée entre environ 5 et 85°; plus cet angle d'inclinaison est réduit, plus le diamètre des sphères formées est petit. On a trouvé que, en utilisant en combinaison un broyeur à barres 5 (produisant une poudre grossière) et un granulateur à plateau 7, il était possible de réaliser une granulation régulière et sans perte de poudre. On se rend compte que la 15 poudre poreuse sortant du granulateur 5 (et qui a aisément absorbé le nitrate de cérium dans le mélangeur 6) forme immédiatement des granules réguliers qui, en arrivant sur la cuvette du granulateur à plateau 7, grossissent en un temps très court pour former des sphères régulières absorbant toute la 20 poudre introduite dans le granulateur. Le grossissement des granules est seulement fonction de la poudre introduite dans le granulateur 7, de sorte qu'il ne se produit pratiquement aucune perte de poudre.

En outre, les sphères de catalyseur formées par le granulateur 7 sont étonnamment faciles à manutentionner et elles ne sont pas fragiles. Elles peuvent 25 aisément être manipulées et traitées en vue d'un séchage préliminaire à 100 à 200°C dans le four 8, puis elles sont frittées dans ce four dans une atmosphère d'argon à une température comprise entre 1250 et 1350°C.

EXEMPLE 1

30 On a introduit dans un mélangeur une charge se composant de:

- 200 kg de magnétite naturelle,
- 4,6 kg d'oxyde d'aluminium,
- 2,7 kg d'hydroxyde de potassium,
- 6,7 kg d'oxyde de calcium,
- 35 — 0,28 kg d'oxyde de magnésium, et
- 1,44 kg de silice,

puis on a fondu le mélange à une température de 1600°C, durant 1 heure.

On a utilisé un mélange contenant 61,4% de Fe_2O_3 et environ 28% de FeO .

On a sorti du creuset la masse produite par fusion, après sa solidification par refroidissement par air dans le creuset et, après refroidissement complet de la masse, on l'a séparée du laitier, on l'a broyée et on l'a transformée

5 en poudre dans un broyeur à barres 5.

La poudre obtenue à la sortie du broyeur à barres, pesant 5 kg et ayant la granulométrie suivante:

10	Mailles	0,25-0,125	0,125-0,07	0,07-0,06	0,06-0,05	0,05-0,04
				(mm)		
	%	20,94	11,60	4,36	18,18	44,92

a été pulvérisée dans le mélangeur 6 avec une solution de 0,2 kg de nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 0,2 kg d'eau (1,29% en poids de Ce métallique dans le produit final; CAT. A). La poudre ainsi pulvérisée a été projetée dans la cuvette du granulater 7 (d'un diamètre de 125 cm et inclinée de 60° par rapport au plan horizontal), où en un temps court la poudre a été transformée en granules sphériques ayant des diamètres compris entre 0,2 et 0,5 mm et grossissant, également en un temps court, pour former des sphères de diamètres compris entre 1,5 et 2,5 mm par absorption de pratiquement toute la poudre à mesure que celle-ci est introduite.

Après granulation, la produit a présenté l'aspect de granules sphériques (diamètre de 1,5 à 2,5 mm) et il a été traité dans un four électrique 8 pendant une étape préliminaire de séchage à 150°C, puis il a subi une opération de frittage dans une atmosphère d'argon à 1350°C.

EXAMPLE 2

On a mélangé 2,8 kg d'une poudre de catalyseur provenant du broyeur à barres 5 avec une solution se composant de 0,2 kg de nitrate de cérium et de 0,1 kg d'eau (2,3% en poids de cérium métallique dans le produit final; CAT. B).

Le mélange ainsi obtenu a été soumis à granulation, puis séché et fritté comme décrit dans l'Exemple 1. On a maintenu le diamètre des sphères (1,5 - 2,5 mm) à titre de comparaison.

35 EXAMPLE 3

On a traité 5 kg de poudre de catalyseur provenant du broyeur à barres 5 avec une solution se composant de 0,1 kg de nitrate de cérium et de 0,2 kg d'eau (0,64% en poids de cérium métallique dans le produit final; CAT. C).

Le mélange ainsi obtenu a été soumis à granulation, séché puis fritté comme dans l'Exemple 1. On a contrôlé l'activité des catalyseurs (A-B-C) conformes à l'invention dans un réacteur expérimental, et on a obtenu les résultats indiqués sur la Figure 2, par comparaison au catalyseur connu (CAT. D) correspondant au brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 073 749.

Les courbes d'activité indiquées sur le diagramme montrent que le catalyseur activé par cérium présente, par comparaison au catalyseur connu, dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire pour une vitesse spatiale $V.S.H^{-1}$ 20.000 H^{-1} , des pressions de 315 et 150 kg/cm^2 , et pour le même diamètre moyen de sphères (1,5 - 2,5 mm), une très grande activité. Plus particulièrement, on a trouvé que l'efficacité du catalyseur activé par cérium croît à mesure que la température diminue (350-400°C).

On a effectué des mesures dans les conditions expérimentales suivantes:

- Pressions = 150; 315 kg/cm^2
- Température = 370 - 400 - 450 - 475 - 500°C
- Vitesse spatiale $V.S. = \frac{\text{litres normaux/heure de gaz entrant}}{\text{litre de catalyseur}} = 20.000.$

Les catalyseurs des Exemples 1 à 3 ont été soumis à des essais de résistance thermique, consistant à déterminer la perte d'activité dans les mêmes conditions expérimentales, avant et après que la même charge ait été maintenue pendant 10 heures à 600°C et sous une pression de 315 kg/cm^2 , pour une vitesse spatiale de 20.000. A partir des mesures ainsi effectuées, il est apparu que les catalyseurs A, B, C conservaient leur activité initiale.

En outre, comme indiqué ci-dessus, la granulation du catalyseur connu faisant l'objet du brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 073 749 a été effectuée en ajoutant de l'eau et de la bentonite à la poudre de catalyseur, tandis que la granulation du catalyseur conforme à l'invention a été effectuée en ajoutant seulement une solution aqueuse de nitrate de cérium.

Le comportement du nitrate est inattendu; en effet, il se répartit de lui-même uniformément sur toute la surface du catalyseur et il agit comme un liant dans l'étape de granulation, tandis qu'il se décompose dans les étapes suivantes de séchage et de frittage où les oxydes d'azote sont automatiquement éliminés (sans avoir par conséquent à faire intervenir un traitement de calcination contrôlée comme dans les brevets Lummus); en outre, le cérium métallique pénètre dans la structure du catalyseur sous la forme d'un agent d'activation compatible pendant l'étape de frittage (qui est en fait une fusion). Cela permet d'obtenir des sphères de catalyseur dont toute la surface est

active, alors qu'au contraire, la bentonite ajoutée au catalyseur faisant l'objet du brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 073 749, tout en agissant comme un liant en vue d'assurer une bonne granulation et un frittage correct, peut rester sur de petites parties superficielles et réduire l'activité du catalyseur.

En conséquence, la composition et la succession des étapes opératoires sont critiques du fait que:

- le refroidissement lent ne modifie pas l'activité initiale de la magnétite;
- le broyeur à barres permet d'obtenir une poudre poreuse grossière;
- 10 — ladite poudre poreuse peut absorber d'assez grandes quantités de nitrate de cérium;
- le granulateur à plateau produit immédiatement de petits granules sphériques qui grossissent rapidement sous forme de sphères en absorbant toute la poudre introduite dans l'appareil; par une simple variation de l'angle
- 15 d'inclinaison du plateau, il est possible d'obtenir des sphères ayant des diamètres compris entre 1 et 25 mm, qui conviennent bien pour une maintenance et qui ne sont pas fragiles;
- le frittage dans une atmosphère d'argon évite la formation de nitrures et permet, à des températures comprises entre 1250 et 1350°C, la pénétration
- 20 du cérium métallique dans la structure du catalyseur.

On a obtenu des résultats particulièrement avantageux en utilisant des sphères de catalyseur conformes à l'invention, de diamètres compris entre 10 et 12 mm, pour remplacer des particules irrégulières d'un catalyseur connu ayant des dimensions comprises entre 12 et 21 mm; on a enregistré

25 une forte diminution de la perte de charge et, également, une plus haute activité, une plus grande résistance à la chaleur et une distribution de gaz plus uniforme. Cela est important du fait que, comme on l'a précisé ci-dessus, on ne peut pas utiliser dans de nombreuses installations des catalyseurs de granulométrie réduite.

30 Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée aux exemples et modes de mise en oeuvre décrits ci-dessus; elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de fabrication d'un catalyseur activé par cérium pour la synthèse d'ammoniac, sous la forme de sphères régulières qui possèdent une haute activité, une grande résistance aux contraintes thermiques et aux poisons chimiques, qui donne lieu à une faible perte de charge et à une distribution uniforme du gaz de synthèse et qui sont en outre faciles à manutentionner et non-fragiles, procédé dans lequel on mélange de la magnétite avec (en proportions pondérales):

- 2,0 à 3,5% d'oxyde d'aluminium,
- 0,8 à 2% d'hydroxyde de potassium,
- 2,0 à 3,5% d'oxyde de calcium,
- 0,1 à 0,4% d'oxyde de magnésium, et
- 0,2 à 0,5% de silice;

on fond le mélange dans un four à une température d'au moins 1600°C,

on refroidit par air la masse fondue, on enlève le laitier, on broie la masse dans un concasseur et on la transforme en poudre dans un broyeur à barres, procédé caractérisé en ce qu'on introduit la poudre poreuse et grossière dans un mélangeur en même temps qu'une solution de nitrate de cérium de façon à

obtenir une concentration en cérium métallique de 0,5 à 2,5% en poids dans le catalyseur final, on effectue la granulation de la poudre ainsi traitée dans un granulateur à plateau en vue d'obtenir immédiatement de petits granules sphériques qui grossissent rapidement sous la forme de sphères faciles à manutentionner et non-fragiles par absorption continue de la poudre introduite dans l'appareil, en ce qu'on effectue ensuite d'abord un séchage des

sphères de catalyseur à une température comprise entre 100 et 200°C dans un four puis, finalement, un frittage des sphères dans une atmosphère d'argon à une température de l'ordre de 1250 à 1350°C.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on obtient des sphères dont les diamètres sont compris entre 1 et 25 mm en faisant varier l'inclinaison du plateau du granulateur.

3.- Catalyseur produit par le procédé selon l'une des revendications 1 et 2.

4.- Catalyseur non réduit, caractérisé en ce qu'il contient:

- de la magnétite possédant un rapport $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ correspondant à 26 à 30%, en particulier 28 à 29% de FeO,
- 2,0 à 3,5% d'oxyde d'aluminium,
- 0,1 à 0,4% d'oxyde de magnésium,
- 0,2 à 0,5% de silice, et
- 0,5 à 2,5% de cérium métallique,

- sous la forme de sphères granulées, faciles à manutentionner, non-fragiles, ayant des diamètres compris entre 1,0 et 25 mm, possédant une grande résistance à des contraintes thermiques et à des poisons chimiques, et donnant lieu à une distribution uniforme du gaz de synthèse, à une faible perte de charge et à une haute activité, en particulier dans la plage de températures comprise entre 370 et 450°C.
- 5



